

傅里叶变换红外光谱技术测量甲烷气压的实验研究

李志永^{1,2}, 谭荣清^{1*}, 黄 伟^{1,3}, 叶 庆², 李 辉^{1,3}, 韩高策^{1,3}

¹中国科学院电子学研究所高功率气体激光技术部, 北京 100190;

²电子工程学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

³中国科学院大学, 北京 100049

摘要 烷烃类气体中的碳原子是碱金属激光器中碳粒沉积的唯一来源, 因此对碱金属蒸气室内的烷烃气体气压进行高精度无干扰探测有助于定量分析碳粒沉积问题。采用傅里叶变换红外光谱技术, 选择主峰右翼的吸收峰 ($3.369\ \mu\text{m}$) 作为特征峰, 对甲烷气压进行了定量分析, 并分析了蒸气室倾斜对测量精度的影响。实验结果表明, 对纯甲烷以及甲烷和氦气配比 1:3 时的气体, 该方法对甲烷气压的测量最大偏差分别为 0.055 kPa 和 0.057 kPa; 当蒸气室倾斜角度大于 0.0035 rad 时, 测量偏差将高于 0.075%。该定量分析甲烷气压方法的测量精度满足碱金属激光器碳粒沉积问题表征的需求, 将为碱金属激光器碳粒沉积机理研究提供参考。

关键词 激光器; 气体激光器; 碱金属激光器; 傅里叶变换红外光谱; 甲烷气压; 碳粒沉积

中图分类号 TN248.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0301006

Methane Pressure Detection Based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Li Zhiyong^{1,2}, Tan Rongqing¹, Huang Wei^{1,3}, Ye Qing², Li Hui^{1,3}, Han Gaoce^{1,3}

¹Department of High Power Gas Laser, Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

²State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Engineering Institute, Hefei, Anhui 230037, China;

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Since the carbon atoms from the hydrocarbon gases are the unique resource of carbon deposition in alkali vapor laser, precise measurement for the gas pressure in a stand-off way will be helpful to depict the carbon contamination phenomenon quantitatively. Based on the Fourier transform infrared spectroscopy, a method for detecting the methane pressure is presented. In the method, the peak ($3.369\ \mu\text{m}$) on the right side of the main peak is chosen to be the characteristic peak. The effects of the alkali cell tilt on the accuracy are also researched. The experimental results show that the maximum deviations are 0.055 kPa and 0.057 kPa when only methane is in the cell or the volume ratio of methane and helium filled in the cell is 1:3. The deviations will be higher than 0.075% if the tilt angle is higher than 0.0035 rad. The measurement accuracy of the methane pressure can characterize the carbon contaminating problems, and provide a reference for investigating the mechanism of carbon contamination in the alkali lasers.

Key words lasers; gas lasers; alkali lasers; Fourier transform infrared spectroscopy; methane pressure; carbon deposition

OCIS codes 140.1340; 120.1880; 010.1030

1 引 言

半导体激光抽运碱金属蒸气激光器(DPAL)是一种光抽运气体激光器, 具有极高(大于 95%)的量子效率, 是具有单口径 MW 级平均功率输出潜力的激光系统之一, 在激光武器等领域具有较好的应用前景^[1]。DPAL 是三能级激光系统。两个上能级由碱金属原子的最外层电子自旋轨道相互作用产生。烷烃类气体与

收稿日期: 2016-11-01; 收到修改稿日期: 2016-11-16

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金(SKL2014KF02, SKL2016KF02)、国家自然科学基金(61505212)

作者简介: 李志永(1986—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事新型激光器件方面的研究。E-mail: zhiyongli@mail.ie.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: rongqingtan@163.com

碱金属原子具有较大的精细结构混合截面和较小的淬灭截面^[2],因此适量烷烃类气体的加入能够获得较大的两上能级混合速率和较小的上能级淬灭速率,加快两上能级之间弛豫速率,达到降低激光器阈值和提高激光器效率的目的。如美国通用原子公司 Zweiback^[3]实现的无烃化铷激光器,其光光效率约为 2%。采用同样的抽运源,Zweiback 等^[4]抽运含有甲烷的铷蒸气室,获得了 145 W 的平均功率,光光效率约为 15%。因此,烷烃类气体通常是构建高效 DPAL 的缓冲气体。

然而,烷烃类气体在高温和高功率密度激光的作用下,与碱金属反应,产生碳粒污染窗口,这是制约 DPAL 发展的瓶颈问题之一。该现象在 2006 年被 Lawrence Livermore 实验室 Page 等^[5]首次发现。他们在研究半导体抽运铷蒸气激光器时,发现激光运行过程中,蒸气室的窗口对抽运光的透过率逐渐降低。2007 年,美国空军研究院 Zhdanov 等^[6]在其设计的 10 W 连续铯激光器中,当蒸气室温度大于 120 °C 时,观察到碳粒沉积现象。但 Zhdanov 等也指出,在 110 °C 时,该铯激光器的窗口上未出现沉积物。因此,Zhdanov 等认为高温和激光同时作用使得碱金属原子与烷烃发生化学反应,产生碳粒和碱金属氢化物。2014 年,中国科学院电子学研究所李志永等^[7]研究了脉冲模式下,铷蒸气室激光器在不同占空比时的碳粒沉积问题,实验表明,在占空比 2%,重复频率 10 Hz,抽运光功率 165 W,增益池温度 150 °C 时,铷蒸气室窗口产生了较为严重的碳粒沉积,在 1% 占空比时,同样条件下,激光器可运转时间超过 100 h,验证了碳粒沉积主要是由 DPAL 的热问题引起。

事实上,碱金属蒸气室作为密闭的系统,碳粒的唯一来源是烷烃类气体。因此,通过检测烷烃类气体的浓度变化,可以实现碳粒沉积问题的定量表征。目前,对于气体的测量主要有非分散红外技术、可调谐半导体激光器吸收光谱技术、傅里叶变换红外光谱技术以及差分吸收光谱技术^[8]等。傅里叶变换红外光谱技术具有可测量气体种类多、信噪比高等优点。然而,目前的高精度气体探测主要针对痕量气体的探测。DPAL 中使用的烷烃类气体气压通常为 20~80 kPa,占总气压的 25%~100%。对高浓度情况下的烷烃类气体气压进行高精度无干扰探测,能够实现 DPAL 碳粒沉积问题的定量描述。本文采用傅里叶变换红外光谱技术对典型的烷烃类气体(甲烷)气压进行定量探测,无干扰远距离测量蒸气室内气体(甲烷)气压的变化,为定量描述 DPAL 在高功率工作时的碳粒沉积问题奠定实验基础。

2 基本原理及实验装置

红外光谱定量分析的依据是朗伯比尔(Lambert-Beer)定律。当一束光通过样品时,任意波长光的吸光度与样品中各组分的浓度成正比,与样品厚度成正比。对于单一气体的吸收光谱,在任意波数 ν 处的吸光度可表示为

$$A(\nu) = \lg \frac{1}{T(\nu)} = \alpha(\nu)lc \quad (1)$$

式中 $A(\nu)$ 和 $T(\nu)$ 分别表示波数 ν 处的吸光度和透射率, $\alpha(\nu)$ 表示波数 ν 处的吸光度系数, l 表示光程长, c 表示样品的浓度。由实际气体状态方程可得:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{gas}}}{RT_{\text{gas}}}, \quad (2)$$

式中 P_{gas} 、 V 、 T_{gas} 、 n 分别为某一气体的分压、体积、温度和物质的量, R 为常数,为 8.31 J/(mol·K)。将(1)、(2)式整理并对光频率积分,可得到直接吸收法测量的某一特征峰 ν_0 的吸光度峰面积为

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} A(\nu) d\nu = P_{\text{gas}} \frac{l}{RT_{\text{gas}}} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \alpha(\nu) d\nu, \quad (3)$$

式中 ν_1 和 ν_2 分别为特征峰 ν_0 对应的谱峰的起点和终点。由(3)式可以看出,在固定温度和气体厚度情况下,特征峰的峰面积与气体分压成正比。通过测量特征峰的峰面积可以测得气体的分压。

图 1 是实验装置示意图。测量系统基于 Nicolet iS50 傅里叶红外光谱仪搭建。将碱金属蒸气室置于步进电机驱动的旋转台上,放入光谱仪的样品仓内,并使探测光穿过蒸气室。步进电机旋转台的分辨率为 0.00125°,具有绝对角度位置标记功能,用于保证多次测量时探测光入射角度的一致性。碱金属蒸气室与气体充排气系统通过阀门连接。气体充排气系统配置了中国计量科学研究所的 BZ-2 型真空计和气体混合器,

真空计的分辨率为 1 Pa, 测量范围 0~100 kPa, 准确度为 0.05% FS。气体混合器通过内部横流风机的转动使多组分气体沿风道流动, 进而实现多种气体的均匀混合。气体充排气系统用于实现标准气体的制备和蒸气室内气体的置换。蒸气室的甲烷气体厚度为 15.0 mm, 窗口片为 3.0 mm 厚蓝宝石。DPAL 的蒸气室通常对窗口片进行镀膜以实现高效抽运, 因此, 对窗口片镀 700~900 nm 增透膜。甲烷的纯度大于 99.999%, 在探测光路中的物理长度为 15 mm。

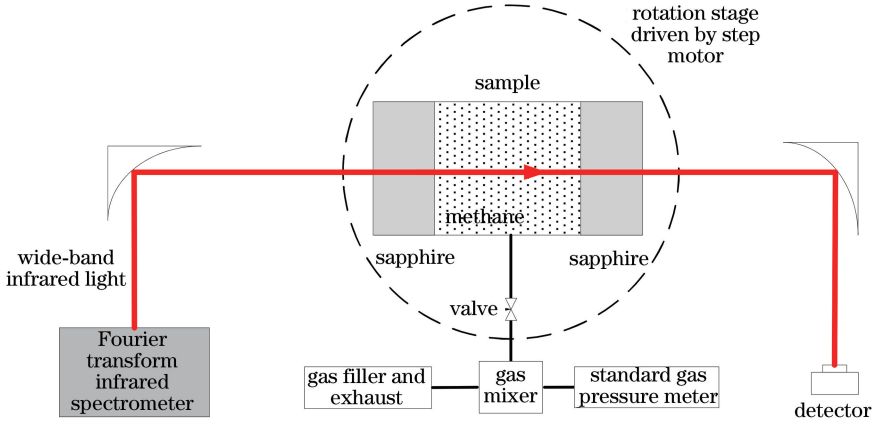


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup

实验中, 设置分辨率 1 cm^{-1} , 在该分辨率下, 探测信号的信噪比较好且具有较高的红外图谱分辨率。蒸气室内无气体时, 扫描 16 次减小测量误差, 将获得的单光束谱图作为吸光度光谱测量的背景光谱 $B_{\text{background}}(\nu)$, 当蒸气室内充入某一标准气压 P_0 的气体时, 采用同样设置, 获得单光束谱图作为吸光度光谱测量的样品光谱 $B_{\text{sample}}(\nu)$ 。用吸光度表征的吸收光谱可表示为

$$A(\nu) = -\lg T(\nu) = -\lg \frac{B_{\text{sample}}(\nu)}{B_{\text{background}}(\nu)} \quad (4)$$

将(4)式与(3)式结合, 得到特征峰的峰面积, 进而获得与甲烷气压值的对应关系。

目前, 基于红外光谱技术进行定量分析时, 可选用近红外特征峰和中红外特征峰。近红外光谱属于分子振动光谱, 产生于共价化学键 C—H 键的非谐能级振动, 是非谐振动的倍频或组合频^[9]。与中红外光谱(基频)相比, 产生近红外光谱的概率要低 1~3 个数量级, 所以近红外光谱吸光率比中红外光谱的吸光率低 1~3 个数量级。DPAL 的碱金属蒸气室的长度通常为 cm 量级, 因此, 为了实现较高的测量灵敏度, 在实验中选择甲烷中红外区域的强振动带。甲烷在中红外区域的图谱如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 甲烷在中红外特征峰区域呈现多条分立谱线, 主峰峰位在 $3.314 \mu\text{m}$ 。在实验中, 在气压大于 50 kPa 时, 主峰的吸光度达到 6, 基本被气体池完全吸收, 无法用于定量分析。甲烷气压处于 20~80 kPa 范围内时, $3.369 \mu\text{m}$ 特征峰的吸光度在 0.224~0.699 之间变化, 能够满足定量分析的需求。因此, 在实验中, 选择主峰右翼的吸收峰($3.369 \mu\text{m}$)作为特征峰, 选择峰面积的积分区间为($3.367 \mu\text{m}, 3.370 \mu\text{m}$)。

3 实验结果与分析

3.1 单一缓冲气体

首先对仅充有甲烷的气体池进行定量分析。仅甲烷作为 DPAL 缓冲气体时, 气压通常为 80 kPa^[10], 因此, 考虑到碳粒沉积过程将消耗甲烷气体, 实验中针对小于 80 kPa 的气压区间进行定量测量。不同量程时, 定量分析的实验结果如表 1 所示。

在拟合时, 在量程内选择了 5 个以上气压值作为标准气体气压。通过最小二乘法获得预测气压值 P_{pre} 和实际气压值 P_{real} 之间的比例关系。进行数据处理时, 假设 P_{pre} 和 P_{real} 存在本底误差, 即拟合曲线不经过原点。这种拟合方式是由朗伯比尔定律的适用范围决定的。在气体浓度过高时, 气体分子间距变短, 彼此间的电荷分布受到影响, 导致吸光系数 $\alpha(\nu)$ 改变, 进而使测量结果与朗伯比尔定律发生偏离。在实验中, 采用设

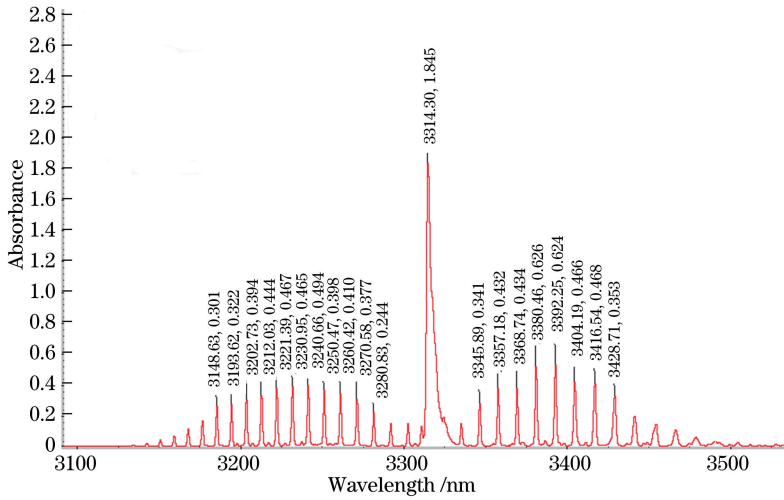


图 2 30 kPa 甲烷在 3.1~3.6 μm 范围内的吸光特性谱图

Fig. 2 Absorption spectrum of 30 kPa methane in the wavelength range of 3.1–3.6 μm

定拟合曲线不经过原点和缩短定量测量区间的方法,使定量分析甲烷气压的范围处于线性区域。表 1 显示了不同量程时,定量分析甲烷气压的均方根预测偏差(RMSEP)和最大偏差情况。从表 1 可以看出,缩短量程能够有效提高测量精度,减弱待测气体浓度升高引起的预测值和实际值之间的非线性效应。

表 1 不同量程时定量分析的均方根预测偏差和最大偏差

Table 1 RMSEP and the maximal difference in the experiments for different measurement ranges

Range /kPa	RMSEP /kPa	Maximal difference /kPa
20–80	0.271	0.710
40–80	0.093	0.136
70–80	0.038	0.055

图 3 是定量分析 70~81 kPa 甲烷气体时的实验结果。由图 3 可以看出,实际气压与计算值之间保持较好的线性关系,比例系数为 1.00385,验证集和校正集与测量值之间的最大偏差为 0.055 kPa,绝对气压的测量精度优于 0.075%,满量程的测量误差优于 0.5%,显示出该方法具有较高的测量精度。

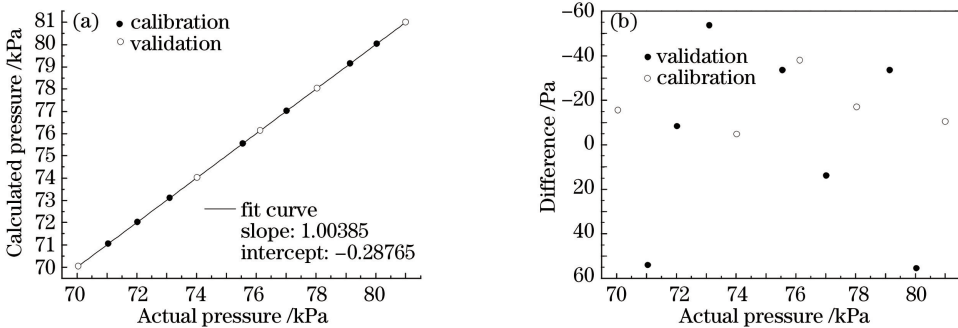


图 3 气体气压为 70~81 kPa 的实验结果。(a) 实际气压值和拟合曲线;(b) 拟合气压值与测量值的偏差

Fig. 3 Experimental results in the pressure range of 70–81 kPa. (a) Actual pressure and fit curve;

(b) difference between the calculated value and the actual value

3.2 甲烷和氦气缓冲气体

在甲烷和氦气总气压为 80 kPa、气体体积比为 1:3 时,对甲烷的气压进行了定量分析。根据氦气的吸收特性,选取的甲烷吸收峰区间(3.367 μm, 3.370 μm)仍可作为实验中甲烷气体探测的特征峰。采用与 3.2 节相同的数据处理方法,对甲烷气压的定量测量结果如图 4 所示。在实验中,氦气气压保持不变,为 60 kPa,标准气中甲烷的气压从 11.179 kPa 增加至 20.302 kPa。气体混合器对两种气体混合均匀后,将混合气充入碱金属蒸气室。

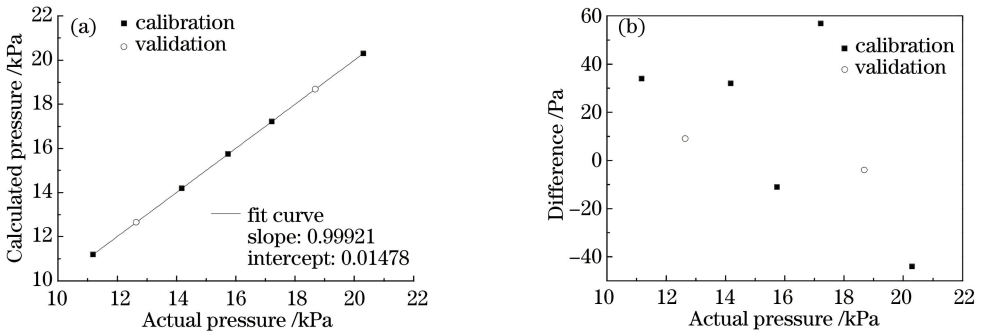


图 4 甲烷和氦气比为 1:3 时的实验结果。(a) 实际气压值和拟合曲线;(b) 拟合气压值与实际值的偏差

Fig. 4 Experimental results when the volume ratio of methane and helium is 1:3. (a) Actual pressure and fit curve; (b) difference between the calculated value and the actual value

由图 4 可以看出,实际气压与计算值之间保持较好的线性关系,比例系数为 0.99921,验证集和校正集与测量值之间的最大偏差为 0.057 kPa。对甲烷气压的预测具有较好的线性特征,测量具有较高的精度。

3.3 窗口倾斜的影响

实验中,在充有 80 kPa 甲烷的缓冲气体时,通过控制步进电机旋转步数,观察了窗口倾斜角度与测量误差 ΔP 之间的关系,实验结果如图 5 所示。

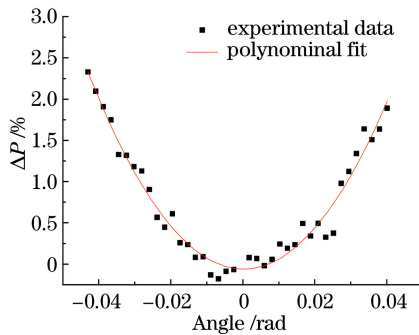


图 5 测量误差与窗口倾斜角度的关系

Fig. 5 Relationship between measurement error and slit angle

如图 5 所示,采用二次多项式拟合实验数据。当倾斜角度大于 0.0035 rad 时,拟合曲线显示测量偏差将高于 0.075%;当倾斜角度大于 0.043 rad 时,测量偏差将高于 2.25%。这种偏差的出现主要是由于背景光谱的变化。当样品池倾斜时,探测光的光程、窗口对探测光的反射率均会发生变化,导致透射探测光强度的变化,对背景光谱产生影响,进而引起测量误差。因此,定量分析碱金属蒸气室甲烷含量时,为保证绝对气压的测量精度,需对蒸气室的倾斜角度进行标定。

3.4 碳粒的影响

DPAL 的碳粒沉积问题是高功率密度激光和高温作用下的产物,随着时间的推移,产生的碳粒增多,碱金属蒸气室内的烷烃气体(如甲烷)含量下降。测量 DPAL 在某一条条件下工作一定时间前后的甲烷浓度,通过二者的浓度差和时间即可得出该条件下碳粒沉积的状况,实现对高功率 DPAL 碳粒沉积问题的定量描述。

随着碳粒的产生,碱金属蒸气室对特征峰的吸光度会变大,进而影响甲烷气压的定量测量。差分吸收方法是解决这一问题的有效手段。碳粒在窗口沉积后,碳粒沉积对测量有两方面影响:一是碳粒的吸收谱对甲烷吸收谱造成影响;二是碳粒的遮挡造成了气体吸收池在中红外区域透过率的下降。实验中,使用傅里叶变换红外光谱仪测量了窗口有碳粒沉积的吸收池的吸收谱,在 1180~2280 cm^{-1} 之间未观察到谱线。由于该光谱区对应碳碳伸缩振动频率^[11],因此,实验结果表明在气体吸收池内的碳粒呈现单质状态,并未成键,对甲烷的红外图谱表现为遮挡,即透过率下降。采用差分吸收方法可以消除碳粒窗口沉积对气体吸光度的影响^[12-13]。

4 结 论

选择 3.369 μm 吸收峰作为甲烷气体的特征峰,基于傅里叶变换红外光谱技术对甲烷气压进行了定量分析。在定量分析 70~81 kPa 纯甲烷气体和初始体积比 1:3 的混合气体中的甲烷气压时,测量偏差小于 0.057 kPa。对窗口倾斜度的实验研究表明,欲使测量偏差低于 0.075%,蒸气室的倾斜角度不得大于 0.0035 rad,并需在方法建立时对蒸气室的倾斜角度进行标定。实验结果表明傅里叶变换红外光谱技术能够高精度无干扰地测量碱金属蒸气室内的甲烷气压,为碱金属激光器碳粒沉积问题的定量分析提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Zhdanov B V, Shaffer M K, Knize R J, *et al.* Alkali lasers: a new type of scalable high power lasers[C]. SPIE, 2010, 7721: 77211V.
- [2] Hrycyszyn E S, Krause L. Inelastic collisions between excited alkali atoms and molecules. VII. Sensitized fluorescence and quenching in mixtures of rubidium with H_2 , HD, D_2 , N_2 , CH_4 , CD_4 , C_2H_4 , and C_2H_6 [J]. Canadian Journal of Physics, 1970, 48(22): 2761-2768.
- [3] Zweiback J, Krupke W F. 28 W average power hydrocarbon-free rubidium diode pumped alkali laser[J]. Optics Express, 2010, 18(2): 1444-1449.
- [4] Zweiback J, Komashko A, Krupke W F. Alkali vapor lasers[C]. SPIE, 2010, 7581: 75810G.
- [5] Page R H, Beach R J, Kanz V K, *et al.* Multimode-diode-pumped gas (alkali-vapor) laser[J]. Optics Letters, 2006, 31(3): 353-355.
- [6] Zhdanov B V, Knize R J. Diode-pumped 10 W continuous wave cesium laser[J]. Optics Letters, 2007, 32(15): 2167-2169.
- [7] Li Z Y, Tan R Q, Huang W, *et al.* Quasicontinuous wave linearly polarized rubidium vapor laser pumped by a 5-bar laser diode stack[J]. Optical Engineering, 2014, 53(11): 116113.
- [8] Xu Liang, Liu Jianguo, Gao Minguang, *et al.* Application of long open path FTIR system in ambient air monitoring [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27: 448-451.
徐 亮, 刘建国, 高闯光, 等. 开放式长光程傅里叶变换红外光谱系统在环境气体分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(3): 448-451.
- [9] 陆婉珍. 近红外光谱仪器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [10] Xu Cheng, Tan Rongqing, Li Zhiyong, *et al.* 2.8 W linearly polarized output of rubidium vapor laser with diode pumping[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0102009.
徐 程, 谭荣清, 李志永, 等. 半导体抽运铷蒸气输出 2.8 W 线偏振铷激光[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0102009.
- [11] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 300-304.
- [12] Zhao Minjie, Si Fuqi, Lu Yihuai, *et al.* Spectral image correction method for space-born differential optical absorption spectrometer[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(12): 1230002.
赵敏杰, 司福祺, 陆亦怀, 等. 星载大气痕量气体差分吸收光谱仪光谱图像校正方法研究[J]. 光学学报, 2015, 35(12): 1230002.
- [13] Yu Minjie, Liu Minghui, Dong Zuoren, *et al.* Study on measuring concentration of ammonia and sulphur dioxide by differential optical absorption spectrometry based on fast Fourier transform [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(9): 0915001.
郁敏捷, 刘铭辉, 董作人, 等. 基于傅里叶变换的差分吸收光谱法测量 NH_3 和 SO_2 浓度的实验研究[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0915001.